

**MICROCAPSULES USED FOR PRODUCING RUBBER AND METHOD FOR THEIR PRODUCTION**

Publication number: WO2004024313 (A1)

Publication date: 2004-03-25

Inventor(s): JOBMANN MONIKA [DE]; RAFLER GERALD [DE]; SAGALA JOZEF [DE]; GROSS INGEBORG [DE] +

Applicant(s): FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]; SCHILL &amp; SEILACHER AG [DE]; JOBMANN MONIKA [DE]; RAFLER GERALD [DE]; SAGALA JOZEF [DE]; GROSS INGEBORG [DE] +

## Also published as:

 US2006127668 (A1) RU2005108657 (A) PT1536883 (E) KR20050055720 (A) JP2005536231 (T)

more &gt;&gt;

## Classification:

- International: *B01J13/18; B01J13/02; B01J13/20; B01J13/22; C08K3/06; C08L10/00; C08K5/00; B01J13/06; B01J13/02; B01J13/20; C08K3/00; C08L10/00; C08K5/00; (IPC1-7); B01J13/02; B01J13/04; C08K3/00; C08K5/00; C08K9/10; C08L21/00*

## Cited documents:

 WO9927012 (A1) WO9927013 (A1) DE19727848 (A1) US2623079 (A)

Application number: WO2003EP09625 20030904

Priority number(s): DE20021041942 20020910

## Abstract of WO 2004024313 (A1)

The invention relates to microcapsules consisting of at least one core that contains a rubber additive, in addition to a shell consisting of a first polymer. At least one coating consisting of a second polymer that is different from the first and/or a low-molecular, inorganic or organic compound as a lubricant layer or wear layer that is designed to reduce the adhesive friction, is deposited on the surface of the microcapsules.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

## (12) NACH DEM VERTRETERN ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
25. März 2004 (25.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/024313 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01J 13/02, (74) Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR; 13/04, C08K 3/00, 5/00, 9/10, C08L 21/00 Mozartstrasse 17, 80336 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009825

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:

4. September 2003 (04.09.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 41 942.6 10. September 2002 (10.09.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG [DE/DE]; Hansastrasse 27 c, 80686 München (DE), SCHILL + SEILACHER AG [DE/DE]; Schönacher Strasse 205, 71032 Böblingen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JOBMANN, Monika [DE/DE]; Beim Kloster Dohren 65B, 21614 Buxtehude (DE), RAFLER, Gerald [DE/DE]; Am Brunnen 4, 14473 Potsdam (DE), SAGALA, Jozef [PL/DE]; Tausnustrasse 58, 71032 Böblingen (DE), GROSS, Ingeborg [DE/DE]; Wannenstrasse 26, 70199 Stuttgart (DE).

## Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweiibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



A1

(54) Title: MICROCAPSULES USED FOR PRODUCING RUBBER AND METHOD FOR THEIR PRODUCTION

(54) Bezeichnung: MIKROKAPSELN FÜR DIE KAUTSCHUKHERSTELLUNG UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to microcapsules consisting of at least one core that contains a rubber additive, in addition to a shell consisting of a first polymer. At least one coating consisting of a second polymer that is different from the first and/or a low molecular, inorganic or organic compound as a lubricant layer or wear layer that is designed to reduce the adhesive friction, is deposited on the surface of the microcapsules.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Mikrokapseln aus einem mindestens ein Kautschukadditiv enthaltendem Kern so wie einer Schale aus einem ersten Polymer. Auf der Oberfläche der Mikrokapseln ist mindestens eine Beschichtung aus einem vom ersten Polymer sich unterscheidenden zweiten Polymer und/oder einer niedermolekularen anorganischen oder organischen Verbindung als Gleit- oder Abtragschicht zur Reduzierung der Haftriebung abgeschieden.

WO 2004/024313

Mikrokapseln für die Kautschukherstellung und Verfahren zu deren Herstellung

5 Die Erfindung betrifft schwefelhaltige Mikrokapseln, die bei Temperaturen oberhalb 150°C Schwefel rasch freisetzen, und ein Verfahren zur Herstellung dieser Mikrokapseln mit nicht-schmelzbaren polymeren Wandmaterialien aus einem Reaktivharz und einer zusätzlichen Schicht zur Verbesserung der Gleitfähigkeit in hochviskosen und hochabrasiven Polymermischungen bzw. zum kontrollierten Abtrag mit einer Korngröße von 1 - 30 µm. Partikelgeometrie und -morphologie lassen sich über polymerspezifische (Netzwerkdichte, Polymerstruktur) und/oder technologische Parameter der Partikelbildung (Partikelgröße des zu verkapselnden Schwefel, Scherung bei Einsatz von flüssigem Schwefel, Reaktionsbedingungen für die Wandbildung) gezielt einstellen. Schwefelhaltige Mikrokapseln mit komplex aufgebauter Partikelwand sind vor allem zur

10

15

20

optimierten Kautschukvulkanisation einsetzbar, da sie unter den Bedingungen der Herstellung und Lagerung dieser Kautschukmischungen stabil sind.

5 Zur Vernetzung von Synthese-(Dienkautschuken) und Naturkautschuken wird vorzugsweise Schwefel eingesetzt. Vor der Heißvulkanisation muß der Schwefel zusammen mit Füllstoffen und weiteren Additiven bei Temperaturen bis 110°C gut in die mastizierte Kautschukmischung, d. h. mechanisch und thermisch abgebauten Kautschuken, eingearbeitet werden. Bei Temperaturen von 100°C ist Schwefel in der Kautschukmischung gut löslich. Beim Abkühlen der Mischung erfolgt jedoch eine unerwünschte Heterogenisierung des Systems durch 10 Kristallisation des Schwefels, die zu Vulkanisationsproblemen führt. Eine Lagerung der Kautschukmischung bei höheren Temperaturen zur Vermeidung des Auskristallisierens führt zu vorzeitiger Vernetzung und 15 Minderung der Produktqualität in den Kautschukprodukten.

20 Die zeitliche und/oder örtliche Verfügbarkeit von reaktiven oder nichtreaktiven Additiven für Kunststoffe, z. B. Thermoplaste, Elastomere, Duromere, lässt sich effizient durch Umhüllung oder Einbettung in linearkettige oder netzwerkbildende Polymere steuern. 25 Derartige polymerbasierte Mikrokomposite sind in Form von Mikrokapseln mit Kern-Schale-Struktur bzw. von mikroskaligen Matrixpartikeln mit weitgehend homogener Verteilung der Komponenten über den Partikelquerschnitt bekannt (Ch.A.Finch, R.Bodmeier: „Microencapsulation“ in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> Ed. 2001 Electronic Release). Der Kern von Mikrokapseln kann in fester, flüssiger oder gasförmiger Form (Hohlkugeln) vorliegen. Bei Matrixpartikeln sind homogen- und heterogenphasige Systeme 30 35 bekannt.

Verfahren zur Herstellung von polymerbasierten Mikropartikeln mittels reaktiver und nichtreaktiver Partikelbildungsprozesse sind vielfach beschrieben. Bei der reaktiven Partikelbildung erfolgt die Bildung der Wand oder der Matrix parallel zu einem Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsprozess. Bei den nichtreaktiven Verfahren werden filmbildende Polymere direkt eingesetzt, die auf thermodynamische Weise zur Phasenseparation und zur Partikelbildung gebracht werden (M. Jobmann, G. Rafler: Pharm. Ind. 60 (1998) 979).

Für reaktive Verfahren zur Verkapselung fester oder flüssiger Kernmaterialien werden sehr häufig Melamin-Formaldehyd-Harze eingesetzt (DE 199 23 202), aber auch Isocyanat/Amin-Systeme werden beschrieben. Melamin-Formaldehyd-Harze sind zur Umhüllung hydrophober Kernmaterialien vielfältig und problemlos einsetzbar, und sie können zur Partikelbildung aus wässriger Phase appliziert werden. Reaktivverfahren erfordern Kernmaterialien, die inert gegenüber den wand- bzw. matrixbildenden Monomeren oder Oligomeren sind, d.h. daß sie keine Reaktion mit anderen beteiligten Komponenten eingehen. Ausgenommen die Melamin-Formaldehyd-Harze sind bei diesen Reaktivverfahren häufig lange Reaktionszeiten von bis zu 24 h erforderlich. Die Mikrokapselgröße kann in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, z.B. Emulgatorzusatz oder Dispergiermethode, zwischen 10 und 150  $\mu\text{m}$  liegen. Für eine Monomerkonzentration unter 10 Masse-% und bei Einsatz von hochscherenden Dispergierwerkzeugen können auch Größen um 1  $\mu\text{m}$  erreicht werden (EP 0 653 444).

Bei den nichtreaktiven Verfahren wird ein Polymeres aus Lösung durch Dispergier-, Vertropfungs- oder

5 Sprühprozesse bzw. über Verfahren, die auf dem Prinzip der Flüssig-Flüssig-Phasentrennung basieren, in eine partikuläre Form überführt. Dispergier-, Vertropfungs- und Sprühverfahren umfassen eine Lösungsmittelverdampfung, Phasentrennverfahren dagegen basieren auf dem Prinzip der Ausfällung des Wandmaterials, z.B. durch Zugabe einer inkompatiblen Komponente zur Polymerlösung. Ausschlaggebend für die Auswahl eines Kapselverfahrens ist die Löslichkeit des polymeren 10 Wand- bzw. Matrixmaterials in einem organischen Lösungsmittel sowie die Verträglichkeit des zu verkapselfenden bzw. einzubettenden Wirkstoffs mit diesem Lösungsmittel.

15 20 25 Die Palette von kommerziellen oder in Markt vorbereitung befindlichen polymerbasierten Mikrokompositen in Form von Mikrokapseln oder mikroskaligen Matrixpartikeln wird neben den „klassischen“ Applikationen bei den Durchschreibepapieren vor allem von Erzeugnissen des Life Sciences Sektors dominiert. Es sind Schutz- oder Abgabesysteme für Wirkstoffe der pharmazeutischen, kosmetischen und agrochemischen Industrie bzw. Lebens- und Futtermitteladditive, die durch Mikroverkapselung in ihrem Verarbeitungs- und Applikationsverhalten optimiert werden.

30 35 Die Eigenschaften mikroskaliger Zwei- oder Mehrstoffsysteme sollten sich jedoch auch im Werkstoffbereich, vorzugsweise bei der Prozess- und Materialoptimierung in vielfältiger Weise nutzen lassen. Derartige Einsatzfelder sind beispielsweise die kontrollierte Freisetzung von Reaktionskomponenten, Katalysatoren, Initiatoren und Stabilisatoren, die Vereinfachung von Dosier-, Misch- und Trennprozessen oder die Verbesserung der Kompatibilität von Kunststoffadditiven. Voraussetzung für die Anwendung polymerbasierter Mikro-

5 kapseln oder Matrixpartikel zur Prozess- und/oder Materialoptimierung ist deren thermische, mechanische und Medienstabilität unter den jeweiligen technologischen Prozess- bzw. materialtypischen Einsatzbedingungen sowie die Möglichkeit einer steuerbaren Freisetzung der umhüllten bzw. eingelagerten Substanzen, wie Reaktivkomponenten, Katalysatoren, Stabilisatoren, etc. Für den Einsatz in vulkanisierbaren Elastomeren ist die temporäre Stabilität der Mikrokapseln 10 oder Materialmatrix unter Formulierbedingungen in Knetern, Kalandern oder Doppelschneckenextrudern bei Temperaturen bis 120°C und hohen Scherbeanspruchungen sowie ihre Zerstörung mit schneller Schwefelfreisetzung unter Heißvulkanisationsbedingungen bei über 15 150 °C unabdingbare Voraussetzung.

20 In der DE 197 54 342 werden mit diversen Polymer- bzw. Wachsmaterialien umhüllte Schwefelpartikel beschrieben, die Schwefel durch Aufschmelzen bzw. Auflösen der Kapselwand in der Kautschukmischung bei Temperaturen von 120 - 140°C freisetzen. Unterhalb der Schmelztemperatur der Kapselwand sollen die Kapseln stabil sein. Die geringen Temperaturunterschiede 25 zwischen Stabilität und Aufschmelzung oder Auflösen der Kapselwand sind in dem Kautschukprozess infolge unkontrollierter Erwärmung durch Friction beim Mischen der hochviskosen Mischungen technologisch äußerst schwer beherrschbar. Ein Vulkanisationsverfahren mit Einsatz von unter Mastikationsbedingungen stabil verkapselftem Schwefel und Freisetzung durch Aufschmelzung oder Auflösung der Kapselwand bei den nur 30 wenig höheren Temperaturen der Heißvulkanisation ist infolge zu geringer Parametervariation nicht zu realisieren.

Linearkettige, thermoplastisch verformbare Polymere oder Wachse sind für die Mikroverkapselung von Prozesshilfsmitteln, Reaktionskomponenten oder eigenschaftsmodifizierten Additiven generell nur begrenzt anwendbar, da sie unter Compoundier- und Verarbeitungsbedingungen von üblichen Polymermaterialien verformt, aufgelöst oder zerstört werden. Die erforderlichen Schmelzpunktdifferenzen von mindestens 5 40 - 50°C können nur selten für sehr niedrig erweichende Polymere realisiert werden. Prinzipiell stehen 10 zwar temperaturbeständige Polymere, wie Polyaramide (das Poly-m-phenylen-isophthalamid, das Poly-p-phenylen-terephthalamid), Polyacrylnitril, Polysulfone, Polyetherketone, etc., für die nichtreaktive Verkapselung von Prozesshilfsstoffen oder Materialadditiven 15 zur Verfügung, aber sie können für die Mikroverkapselung bisher nicht oder nur sehr eingeschränkt eingesetzt werden, da sie - ausgenommen das Poly-m-phenylen-isophthalamid und Polyacrylnitril - strukturbedingt erhebliche Löslichkeitsprobleme in einge- 20 führten organischen Lösungsmitteln aufweisen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, mikroverkapselten Schwefel mit hoher mechanischer Stabilität unter Mastifizierbedingungen und einem kontrolliert in der Vulkanisationsstufe zerstörbaren Wandmaterial 25 nach einem effizienten Verfahren herzustellen.

Diese Aufgabe wird durch die gattungsgemäßen Mikrokapseln mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 sowie dem Verfahren zu deren Herstellung 30 gemäß Anspruch 12 gelöst. Die weiteren abhängigen Ansprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf. In Anspruch 21 wird die Verwendung der erfindungsgemäßen 35 Mikrokapseln beschrieben.

Erfindungsgemäß werden Mikrokapseln aus mindestens einem ein Kautschukadditiv enthaltendem Kern sowie mindestens einer Schale aus einem ersten Polymer bereitgestellt. Auf der Oberfläche der Mikrokapseln ist dabei mindestens eine Beschichtung aus einem vom ersten Polymer sich unterscheidenden zweiten Polymer und/oder einer niedermolekularen anorganischen oder organischen Verbindung als Gleit- oder Abtragschicht zur Reduzierung der Haftriebung abgeschieden.

Der mit einem Polymer verkapselften Schwefel besteht aus einem mikroskaligen Partikel, dessen Schale aus einem unter Mastifikationsbedingungen nicht schmelzbaren Polymer sowie mindestens einer zusätzlichen Beschichtung zur Minderung der Haftriebung bzw. aus einer kontrolliert mechanisch bei der Einarbeitung in die Kautschukmischung abbaubaren zweiten oder weiteren Schale aufgebaut ist.

Vorzugsweise ist die Schale bzw. die Schalen aus dem ersten Polymer unter Mastifizierbedingungen mechanisch und bis mindestens 120 °C, bevorzugt bis 140°C, thermisch stabil. Das erste Polymer kann auch zur Stabilisationsverbesserung in Form von mindestens zwei Schalen aufgebracht sein. In diesem Fall wird nach der Einkapselung des Kautschukadditivs mit dem ersten Polymer, gegebenenfalls nach Ausschabung, mindestens eine zweite Schale aus dem ersten Polymer aufgebracht.

Das Kautschukadditiv ist dabei unter Vulkanisationsbedingungen, also bei Temperaturbedingungen um etwa 150 °C, kontrolliert freisetzbar.

Als Kautschukadditive werden vorzugsweise gemahlener oder flüssiger Schwefel verwendet. Der Schwefelanteil

der Mikrokapseln liegt dabei bevorzugt bei mehr als 70 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 80 und 95 Gew.-%.

5 Das erfindungsgemäß eingesetzte erste Polymer zur Ausbildung der mindestens einen Schale ist vorzugsweise ein Reaktivharz, das ausgewählt ist aus der Gruppe der Aminoharze wie Dicyandiamid-Formaldehydharz oder Melamin-Formaldehydharz oder Phenol-Formaldehydharz. Das zweite Polymer, das für die 10 haftmindernde oder kontrolliert abbaubare Beschichtung der Mikrokapsel eingesetzt wird, ist ein Polymer, das sich strukturell von dem ersten Polymer unterscheidet und vorzugsweise ein linearkettiges Polymer ist. Bevorzugt ist das zweite Polymer dabei ausgewählt aus der Gruppe Polyacrylate, Polyacrylnitrile, Polyethylenglycole, Ethylcellulosen, Stärke- 15 Fettsäureester und Stärkecarbamate langkettiger Isocyanate.

20 Eine andere Alternative für die Beschichtung besteht darin, niedermolekulare organische oder anorganische Substanzen wie z.B. Wachse, Fettsäurederivate, Polysaccharide, Silikone, Siloxane oder Silicate zu verwenden.

25 Partikelgeometrie sowie Partikelgröße und Ihre Verteilung sind eine Funktion des Schwefelkerns. Bevorzugt beträgt die mittlere Partikelgröße zwischen 1 und 30  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt zwischen 30 5 und 20  $\mu\text{m}$ . Für gemahlenen Schwefel sind die Partikelparameter durch Geometrie, Größe und Verteilung des Pulvers vorgegeben. Bei der Verkapselung von flüssigem Schwefel sind die Partikelparameter eine 35 Funktion der Dispergierung des flüssigen Schwefels in der wässrigen bzw. organischen Lösung des ersten Po-

lymers. Zur Vermeidung von Agglomaratabbildung im Kap-selkern kann die Ausbildung der Schale zusätzlich un-ter Ultraschallbehandlung durchgeführt werden.

5 Die Dicke der Schale bzw. Schalen beträgt vorzugswei-se zwischen

30 und 100 nm. Die Dicke der Schale und der Beschich-tung zusammengenommen beträgt vorzugsweise zwischen 40 und 200 nm.

10 Erfindungsgemäß wird ebenso ein Verfahren zur Her-stellung von Mikrokapseln aus einem mindestens ein Kautschukadditiv enthaltendem Kern, mindestens einer Schale aus einem ersten Polymer sowie mindestens ei-15 ner Gleit- oder Abtragschicht mit folgenden Schrit-ten:

20 a) Zunächst wird das Kautschukadditiv in einer ein erstes Polymer bildenden Präpolymerlösung dispergiert.

b) Die Mikrokapseln werden durch Zusatz eines Katalysators und/oder durch Temperaturerhö-hung ausgehärtet.

25 c) Im Anschluss wird die Gleit- oder Abtrag-schicht aus einem vom ersten Polymer sich un-terscheidenden zweiten Polymer und/oder einer niedermolekularen anorganischen oder organi-schen Verbindung auf der Oberfläche der Mik-rokapsel abgeschieden.

30 Die Aufbringung des ersten Polymers auf dem Kau-tsukadditiv kann dabei als Batch-Prozess, quasi-35 kontinuierlich oder auch kontinuierlich in bekannten Reaktoren und mit bekannten Rühr- und Dispergiertechniken für Verkapselungsprozesse durchgeführt werden. Zur Stabilisationsverbesserung kann das erste Polymer

auch in Form von mindestens zwei Schalen aufgebracht werden. In diesem Fall ist es günstig, nach Einkapselung des Additivs mit dem ersten Polymer eine thermische oder chemische Aushärtung durchzuführen und dann eine zweite Schale auf das eingekapselte Additiv aufzubringen. Die Abscheidung der Gleit- oder Abtragschicht kann bei Einsatz eines zweiten Polymers mittels analoger Ausrüstung abgeschieden werden.

10 Zur Verkapselung mit dem ersten Polymer wird als Kautschukadditiv vorzugsweise gemahlener oder flüssiger Schwefel eingesetzt. Die Aufbringung der Gleit- oder Abtragschicht erfolgt bei Verwendung des zweiten Polymers in Schritt c) in Abhängigkeit von der Polymerstruktur nach bekannten Verfahren der nicht-reaktiven Verkapselung, vorzugsweise durch Koazervation, Lösungsmittelverdampfung, Aussalzen oder Sprührocknung. Niedermolekulare Beschichtungsmittel werden bevorzugt aus organischer Lösung oder wässriger Dispersion aufgebracht. Vorzugsweise erfolgt vor dem Aufbringen der Gleit- bzw. Abtragschicht eine Separation der schwefelhaltigen Mikrokapseln von der Präpolymerlösung. Es ist aber auch eine direkte Weiterverarbeitung möglich, vorzugsweise dann, wenn Sprühprozesse angewendet werden können.

25 Die Gleit- oder Abtragschicht kann vorzugsweise durch Sprühprozesse abgeschieden werden.

30 Erfindungsgemäß hergestellte Mikropartikel können nach Aufbringung der Gleit- oder Abtragschicht durch Zusatz bekannter Granulierhilfsmittel oder auch mittels des für die Beschichtung verwendeten zweiten Polymers oder der niedermolekularen anorganischen oder organischen Verbindung granuliert werden.

Die erfindungsgemäßen Mikropartikel können im Synthese- oder Naturkautschuk sprüh- oder vakuumgetrocknet eingesetzt werden. Filtertrockene Mikrokapseln mit einem Restfeuchtegehalt von 2 %, wie sie nach der Separation aus organischer Beschichtungsmittellösung erhalten werden, können direkt eingesetzt werden.

Erste Informationen zur Verkapselungseffizienz und zur Dichte der Wand erhält man aus Schwärzungstests mit Schwefelprodukten an Kupferfolien sowie durch Extraktionsversuche mit Schwefelkohlenstoff.

In Tabelle 1 ist die Dichte und Stabilität von schwefelhaltigen Mikrokapseln basierend auf Mahlschwefel als Ausgangsmaterial dargestellt.

Material	Schwärzung Cu-Folie [h]	Maximal extrahierbarer Schwefel [%]
Mahlschwefel, unverkapselt	sofort	100
Mahlschwefel, Einfachwand aus M/F-Harzen	2	3,5
Mahlschwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen	8	0,1
Mahlschwefel geölt, Doppelwand aus M/F-Harzen	8	0,1
Mahlschwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen, thermische Nachhärtung	20	0,1
Mahlschwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen, chemische Nachhärtung	24	0,1
Mahlschwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen mit Stearatbeschichtung	24	1,7

Mahlschwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen mit Paraffinwachsbeschichtung	24	2,3
Mahlschwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen mit Acrylatbeschichtung	26	1,3
Mahlschwefel, Doppelwand aus M/F mit Ethylzellulosebeschichtung	22	0,8
Mahlschwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen, thermische Nachhärtung, Stearatbeschichtung	32	0,2

In Tabelle 2 ist die Dichte und Stabilität von schwefelhaltigen Mikrokapseln basierend auf flüssigem Schwefel als Ausgangsmaterial dargestellt.

5

Material	Schwärzung Cu-Folie [h]	Maximal extrahierbarer Schwefel [%]
Schwefel, Einfachwand aus M/F-Harzen	3	4,3
Schwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen	12	0,3
Schwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen mit Stearatbeschichtung	24	0,2
Schwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen mit Paraffinwachsbeschichtung	24	1,2
Schwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen mit Acrylatbeschichtung	12	2,1

Schwefel, Doppelwand aus M/F mit Ethylzellulosebeschichtung	36	nicht nachweisbar
Schwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen, thermische Nachhärtung, Stearatschichtung	36	nicht nachweisbar
Schwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen, chemische Nachhärtung, Stearatschichtung	38	0,1

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele erläutert, ohne diese auf die Ausführungsformen einzuschränken.

5

**Beispiel 1** (monolagige Kapselwand aus Melamin-Formaldehyd-Harz)

10 In einem Rührgefäß werden 96 g feingemahlener Schwefel, 28 g Melamin-Formaldehyd-Harz (M/F-Harz) des Typs PIAMID M 50 und 16,8 g Zitronensäure in 480 ml Wasser mit einem Hochleistungsrühr- und Dispergiergerät (ULTRA-TURRAX) bei 60 °C intensiv durchmischt.

15 Die Wandbildung ist nach 10 min abgeschlossen. Zur Aushärtung wird noch 120 min unter Rührung mit einem geringscherenden Rührer nachkondensiert. Die Kapseln werden abgetrennt und in filterfeuchtem Zustand auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung getestet.

20

Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel, filterfeucht: 115 g

Extrahierbarer Schwefel: 3,5 %

25 Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 120 h

**Beispiel 2 (Doppelwand)**

5 Dispergiergerät (ULTRA-TURRAX) bei 60 °C intensiv durchmischt. Die Wandbildung ist nach 10 min abgeschlossen. Zur Aushärtung wird noch 120 min unter Rühring mit einem geringscherenden Rührer nachkondensiert. Die Mikrokomposite werden abgetrennt und in analoger Weise mit 28 g M/F-Harz in Gegenwart von 10 16,8 g Zitronensäure in 480 ml Wasser ein zweites Mal verkapselt. Die Kapseln werden abgetrennt und in filterfeuchtem Zustand auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung (wie in Beispiel 1 15 beschrieben) getestet.

Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel, filterfeucht:  
120 g  
Extrahierbarer Schwefel: 0,1 %  
20 Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 168 h

**Beispiel 3 (Doppelwand)**

25 In einem Rührgefäß werden 96 g feingemahlener Schwefel, 28 g Melamin-Formaldehyd-Harz des Typs PIAMID M 50 und 16,0 g Isophthalsäure in 480 ml Wasser mit einem Hochleistungsrühr- und Dispergiergerät (ULTRA-TURRAX) bei 60 °C intensiv durchmischt. Die Wandbildung ist nach 10 min abgeschlossen. Zur Aushärtung wird noch 120 min unter Rühring mit einem geringscherenden Rührer nachkondensiert. Die Mikrokomposite werden abgetrennt und in analoger Weise mit 28 g M/F-Harz in Gegenwart von 16,0 g Isophthalsäure in 480 ml 30 Wasser ein zweites Mal verkapselt. Die Kapseln werden abgetrennt und in filterfeuchtem Zustand auf Schwefel 35

felfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmi-  
schung (wie in Beispiel 1 beschrieben) getestet.

Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel, filterfeucht:

5 120 g

Extrahierbarer Schwefel: 0,1 %

Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 275 h

10 Beispiel 4 (Doppelwand, thermische Nachhärtung)

In einem Rührgefäß werden 96 g feingemahlener Schwei-  
fel, 28 g Melamin-Formaldehyd-Harz des Typs PIAMID M  
50 und 16,8 g Zitronensäure in 480 ml Wasser mit ei-  
15 nem Hochleistungsrühr- und Dispergiergerät (ULTRA-  
TURRAX) bei 60 °C intensiv durchmischt. Die Wandbil-  
dung ist nach 10 min abgeschlossen. Zur Aushärtung  
wird noch 120 min unter Rührung mit einem geringssche-  
renden Rührer nachkondensiert.

20 Die Mikrokomposite werden abgetrennt und in analoger  
Weise mit 28 g M/F-Harz in Gegenwart von 16,8 g Zit-  
ronensäure in 480 ml Wasser ein zweites Mal verkap-  
selt.

25 Die Kapseln werden abgetrennt, 6 h bei 110 °C nachge-  
härtet und auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in  
der Kautschukmischung (wie in Beispiel 1 beschrieben)  
getestet.

30 Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel: 110 g

Extrahierbarer Schwefel: 0,1 %

Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 360 h

**Beispiel 5 (Doppelwand, chemische Nachhärtung)**

5 In einem Rührgefäß werden 96 g feingemahlener Schwefel, 28 g Melamin-Formaldehyd-Harz des Typs PIAMID M 50 und 16,8 g Zitronensäure in 480 ml Wasser mit einem Hochleistungsrühr- und Dispergiergerät (ULTRA-TURRAX) bei 60 °C intensiv durchmischt. Die Wandbildung ist nach 10 min abgeschlossen. Zur Aushärtung wird noch 120 min unter Rührung mit einem geringsschädigenden Rührer nachkondensiert.

15 Die Mikrokomposite werden abgetrennt und in analoger Weise mit 28 g M/F-Harz in Gegenwart von 16,8 g Zitronensäure in 480 ml Wasser ein zweites Mal verkapelt.

20 Die Kapseln werden abgetrennt, in 0,1 m Amidosulfonsäure bei 60 °C 1 h nachgehärtet und auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung (wie in Beispiel 1 beschrieben) getestet.

25 Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel, filterfeucht: 120 g  
Extrahierbarer Schwefel: 0,1 %  
Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 350 h

**Beispiel 6 (Doppelwand)**

30 100 g Schwefel werden bei 130 °C aufgeschmolzen und die Schmelze zügig einem Mikroverkapselungsansatz, bestehend aus 28 g Melamin-Formaldehyd-Harz des Typs PIAMID M 50 und 12,0 g Isophthalsäure und 480 ml Wasser zugeführt und mit einem Hochleistungsrühr- und Dispergiergerät (ULTRA-TURRAX) bei 90 °C intensiv

durchmischt. Die Wandbildung um die feinverteilten Schwefelpartikel ist nach 4 min abgeschlossen. Zur Aushärtung wird noch 120 min unter Rührung mit einem geringscherenden Rührer nachkondensiert. Die Mikro-  
5 komposite werden abgetrennt und in analoger Weise mit 28 g M/F-Harz in Gegenwart von 16,0 g Isophthalsäure in 480 ml Wasser ein zweites Mal verkapselt. Die Kapseln werden abgetrennt und in filterfeuchtem Zustand auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kau-  
10 tschukmischung (wie in Beispiel 1 beschrieben) getestet.

Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel, filterfeucht:  
125 g  
15 Extrahierbarer Schwefel: nicht nachweisbar  
Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 336 h

**Beispiel 7 (Doppelwand)**

20 100 g Schwefel werden bei 130 °C aufgeschmolzen und die Schmelze zügig einem Mikroverkapselungsansatz, bestehend aus 28 g Melamin-Formaldehyd-Harz des Typs PIAMID M 50 und 12,0 g Isophthalsäure und 480 ml Wasser zugeführt und mit einem Hochleistungsrühr- und Dispergiergerät (ULTRA-TURRAX) bei 90 °C intensiv durchmischt. Die Wandbildung um die feinverteilten Schwefelpartikel ist nach 4 min abgeschlossen. Zur Aushärtung wird noch 120 min unter Rührung mit einem geringscherenden Rührer nachkondensiert.  
25

30 Die Mikrokomposite werden abgetrennt und in analoger Weise mit 28 g M/F-Harz in Gegenwart von 16,0 g Isophthalssäure in 480 ml Wasser ein zweites Mal verkapselt.

Die Kapseln werden abgetrennt und in filterfeuchtem Zustand auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung (wie in Beispiel 1 beschrieben) getestet.

5

Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel, filterfeucht: 125 g

Extrahierbarer Schwefel: nicht nachweisbar

10

Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 396 h

**Beispiel 8** (komplexe Kapselwand bestehend aus Doppelmantel und Gleitschicht)

15

100 g analog Beispiel 2, 3 oder 4 hergestellte filterfeuchte Mikrokomposite mit M/F-HarzDoppelwand werden mit 20 g Paraffinwachs gelöst in 0,5 l Benzin bei 70 °C beschichtet. Die beschichteten Mikrokomposite werden bei der Beschichtungstemperatur abgetrennt und luftgetrocknet.

20

Ausbeute, beschichteter mikroverkapselter Schwefel, lufttrocken: 104 g

25

Extrahierbarer Schwefel: 1,2 %

Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 336 h

**Beispiel 9** (komplexe Kapselwand bestehend aus Doppelmantel und Gleitschicht)

30

100 g analog Beispiel 2, 3 oder 4 hergestellte filterfeuchte Mikrokomposite mit M/F-Harz-Doppelwand werden mit 20 g Calciumstearat gelöst in 0,5 l Toluol bei 90 °C beschichtet. Die beschichteten Mikrokomposite werden bei der Beschichtungstemperatur abge-

25

trennt und luftgetrocknet.

Ausbeute, beschichteter mikroverkapselter Schwefel,

lufttrocken: 106 g

5 Extrahierbarer Schwefel: nicht nachweisbar

Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 336 h

10 Beispiel 10 (komplexe Kapselwand bestehend aus  
Doppelmantel und Gleitschicht)

300 g analog Beispiel 2, 3 oder 4 hergestellte fil-  
terfeuchte Mikrokomposite mit M/F-Harz-Doppelwand  
werden mit 45 g Polyacrylat des Typs DEGALAN®, gelöst  
15 in 0,5 l Aceton, in einem Sprühcoater vom Typ GLATT  
beschichtet.

Ausbeute, beschichteter mikroverkapselter Schwefel,  
lufttrocken: 310 g

20 Extrahierbarer Schwefel: 0,8 %

Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 336 h

25 Beispiel 11 (komplexe Kapselwand bestehend aus  
Doppelmantel und Gleitschicht)

300 g analog Beispiel 2, 3 oder 4 hergestellte fil-  
terfeuchte Mikrokomposite mit M/F-Harz-Doppelwand  
werden mit 45 g Ethylzellulose in Cyclohexan mikro-  
30 verkapselt. Die Polymerabscheidung auf den schwefel-  
haltigen M/F-Mikrokapseln erfolgt durch einen gesteu-  
erten Abkühlprozess der in heißem Cyclohexan lösli-  
chen Ethylzellulose.

35 Ausbeute, beschichteter mikroverkapselter Schwefel,  
trocken: 310 g

Extrahierbarer Schwefel: nicht nachweisbar  
Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 336 h

5       Beispiel 12

In einem mit entsprechender Rührtechnik ausgestatteten Reaktor werden 50 l Wasser und 7 l einer 2 N Zitronensäure vorgelegt und auf 60 °C erwärmt. Dieser verdünnten Zitronensäurelösung werden 7,5 l Melaminharzlösung zudosiert. Nach einer Vorkondensationszeit von 5 min. werden 10 kg Mahlschwefel unter intensiver Mischung mit einem Turbinenrührer rasch eingetragen. Die Mikrokomposite werden abgetrennt und in analoger Weise mit 7,5 l M/F-Harzlösung in Gegenwart von 7 l einer 2 N Zitronensäure in 50 l Wasser ein zweites Mal verkapselt.

Die Kapseln werden abgetrennt und in filterfeuchtem Zustand auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung (wie in Beispiel 1 beschrieben) getestet.

11, 5 kg der doppelt verkapselten Schwefelpartikel werden in filterfeuchtem Zustand mit 500 g Paraffinwachs gelöst in 10 l Benzin bei 70 °C beschichtet. Die beschichteten Mikrokomposite werden bei der Beschichtungstemperatur abgetrennt und luftgetrocknet.

25       Ausbeute, beschichteter mikroverkapselter Schwefel, trocken: 12,0 kg  
Extrahierbarer Schwefel: 0,2 %  
Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 336 h

**Beispiel 13**

Analog Beispiel 7 werden 10 kg Schwefel aufgeschmolzen, mit M/F-Harz doppelt mikroverkapselt, mit einer Paraffinwachsgleitschicht ausgerüstet, separiert und getrocknet.

Ausbeute, beschichteter mikroverkapselter Schwefel, trocken: 12,0 kg

Extrahierbarer Schwefel: 0,1 %

Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 336 h

**Beispiel 14 (komplexe Kapselwand bestehend aus Doppelmantel und Gleitschicht)**

100 g analog Beispiel 4, 5 oder 7 hergestellte Mikrokomposite mit nachgehärteter M/F-Harz-Doppelwand werden mit 20 g Calciumstearat, gelöst in 0,5 l Toluol, bei 90 °C beschichtet. Die beschichteten Mikrokomposite werden bei der Beschichtungstemperatur abgetrennt und luftgetrocknet.

Ausbeute, beschichteter mikroverkapselter Schwefel, lufttrocken: 106 g

Extrahierbarer Schwefel: nicht nachweisbar

Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 436 h

## Patentansprüche

1. Mikrokapseln aus einem mindestens ein Kau-  
tschukadditiv enthaltendem Kern sowie mindes-  
5 tens einer Schale aus einem ersten Polymer,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 dass auf der Oberfläche der Mikrokapseln min-  
destens eine Beschichtung aus einem vom ersten  
Polymer sich unterscheidenden zweiten Polymer  
und/oder einer niedermolekularen anorganischen  
oder organischen Verbindung als Gleit- oder Ab-  
tragschicht zur Reduzierung der Haftriebung ab-  
15 geschieden ist.
2. Mikrokapseln nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Schale mecha-  
nisch und bis mindestens 120 °C thermisch sta-  
20 bil ist.
3. Mikrokapseln nach mindestens einem der vorher-  
gehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, dass das Kautschukaddi-  
tiv unter Vulkanisationsbedingungen kontrol-  
25 liert freisetzbar ist.
4. Mikrokapseln nach mindestens einem der vorher-  
gehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, dass das Kautschukaddi-  
tiv gemahlener oder flüssiger Schwefel ist.  
30

5. Mikrokapseln nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, dass der Schwefelanteil  
der Mikrokapseln mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt  
zwischen 80 und 95 Gew.-% beträgt.
10. Mikrokapseln nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, dass das erste Polymer  
ein Reaktivharz ausgewählt aus der Gruppe der  
Aminoharze wie Dicyandiamid-Formaldehydharz  
oder Melamin-Formaldehydharz oder Phenol-  
Formaldehydharz..
15. 7. Mikrokapseln nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, dass das zweite Polymer  
ausgewählt ist aus der Gruppe der Polyacrylate,  
Polyacrylnitrile, Polyethylenglykole, Ethylcel-  
lulosen, Stärke-Fettsäureester und Stärkecarba-  
mate langkettiger Isocyanate.
20. 8. Mikrokapseln nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, dass die niedermoleku-  
lare anorganische oder organische Verbindung  
ausgewählt ist aus der Gruppe der Wachse, Fett-  
säurederivate, Silikone, Siloxane und Silikate.
25. 9. Mikrokapseln nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Par-  
tikeldurchmesser der Mikrokapseln zwischen 1

und 50  $\mu\text{m}$ , bevorzugt zwischen 5 und 20  $\mu\text{m}$  beträgt.

10. 5 Mikrokapseln nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schale eine Dicke zwischen 30 und 100 nm aufweist.

10. 11. Mikrokapseln nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schale und die mindestens eine Beschichtung zusammen eine Dicke zwischen 40 und 200 nm besitzen.

15. 12. 20. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln aus einem mindestens ein Kautschukadditiv enthaltendem Kern, einer aus einem ersten Polymer bestehenden Schale(n) sowie mindestens einer Gleit- oder Abtragschicht mit folgenden Schritten:

- a) Dispergierung des Kautschukadditivs in einer das erste Polymer bildenden Prepolymerlösung,
- b) Aushärten der Mikrokapsel chemisch z. B. durch Zusatz eines Katalysators und/oder durch Temperaturerhöhung,
- c) Abscheidung mindestens einer Gleit- oder Abtragschicht aus einem vom ersten Polymer sich unterscheidenden zweiten Polymer und/oder einer niedermolekularen anorganischen oder organischen Verbindung auf der

## Oberfläche der Mikrokapsel.

13. Verfahren nach Anspruch 12,  
dadurch gekennzeichnet, dass als Kautschukadditiv gemahlener oder flüssiger Schwefel eingesetzt wird.

5

14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 oder 13,  
dadurch gekennzeichnet, dass als erstes Polymer ein Reaktivharz ausgewählt aus der Gruppe Melamin-Formaldehydharz oder Phenol-Formaldehydharz eingesetzt wird.

10

15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 14,  
dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Aushärten in Schritt b) die Mikrokapseln von der Prepolymerlösung separiert werden.

20

25

16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass nach der thermisch und/oder chemisch induzierten Härtung eine zweite Schale aus dem ersten Polymer aufgebracht wird.

30

17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 16,  
dadurch gekennzeichnet, dass das zweite Polymer durch Koazervation, Lösungsmittelverdampfung, Aussalzen oder Sprühtröcknung abgeschieden wird.

18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche  
12 bis 17,  
dadurch gekennzeichnet, dass die niedermolekulare anorganische oder organische Verbindung  
aus organischer Lösung oder wässriger Dispersion abgeschieden wird.

5

19. Verfahren nach Anspruch 18,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Gleit- oder  
10 Abtragschicht durch Sprühprozesse abgeschieden wird.

20. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche  
12 bis 19,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrokapsel  
15 bei der Abscheidung in Schritt c) mittels des zweiten Polymers und/oder der niedermolekularen anorganischen oder organischen Verbindung granuliert wird.

20

21. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche  
12 bis 20,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrokapsel  
25 nach der Abscheidung in Schritt c) mittels eines Granulierhilfsmittels granuliert wird.

22. Verwendung der Mikrokapseln nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 für die Kautschukvulkanisation.

30

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/09825

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J13/02 B01J13/04 C08K3/00 C08K5/00 C08K9/10  
C08L21/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B01J C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 27012 A (MENTING KARL HANS ;STONE CHRISTOPHER (DE); SCHILL & SEILACHER (DE)) 3 June 1999 (1999-06-03) abstract page 4, line 26 -page 5, line 18 page 6, line 25 -page 9, line 14 page 12, line 4 - line 13 examples 4-6 claims	1-22
Y	---	1-11 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to determine the earliest publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 February 2004

Date of mailing of the international search report

12/02/2004

## Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax. (+31-70) 340-3018

## Authorized officer

Gosselin, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/09825

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 27013 A (SCHILL & SEILACHER) 3 June 1999 (1999-06-03) cited in the application abstract page 4, line 4 - line 29 page 5, line 12 - page 7, line 28 page 9, line 25 - line 28 page 10, line 4 - line 27 examples claims ----	1-22
Y	DE 197 27 848 A (SCHILL & SEILACHER) 7 January 1999 (1999-01-07) abstract page 2, line 25 - line 27 page 3, line 12 - line 65 claims ----	1-3,7-9
Y	US 2 623 079 A (JOHNSON CLEON R) 23 December 1952 (1952-12-23) column 2, line 17 -column 3, line 2 column 3, line 26 - line 33 column 3, line 49 -column 4, line 17 claims ----	1-7
Y	US 4 528 354 A (MCDougAL JOHN R) 9 July 1985 (1985-07-09) abstract column 3, line 23 - line 43 column 4, line 41 -column 5, line 12 column 5, line 65 -column 6, line 24 claim 7 ----	1-3,6, 9-11
Y	CH 564 370 A (BAYER AG) 31 July 1975 (1975-07-31) column 2, line 47 - line 54 column 2, line 66 - line 68 column 3, line 11 - line 22 ----	1,7-9
Y	US 2002/065148 A1 (KISHIMOTO HIROYUKI ET AL) 30 May 2002 (2002-05-30) paragraphs '0009!, '0012!, '0019! - '0023!, '0035!, '0038! ----	1,7
A	US 4 092 285 A (LEO THOMAS J ET AL) 30 May 1978 (1978-05-30) column 1, line 6 - line 7 column 1, line 28 - line 36 column 3, line 34 - line 38 column 3, line 64 - line 68 column 5, line 16 - line 20 examples 10-12 ----	1
		-/-

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/09825

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 603 273 A (RAFFINERIES SOUFRE REUNIES) 4 March 1988 (1988-03-04) the whole document _____	1,8

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 03/09825

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9927012	A	03-06-1999	DE 19754341 A1 AU 745123 B2 AU 1339199 A BR 9815047 A CA 2311463 A1 CN 1284100 T WO 9927012 A1 EP 1034216 A1 ID 27882 A JP 2001524568 T PL 340694 A1 RU 2212420 C2 US 2003165682 A1	29-07-1999 14-03-2002 15-06-1999 03-10-2000 03-06-1999 14-02-2001 03-06-1999 13-09-2000 03-05-2001 04-12-2001 26-02-2001 20-09-2003 04-09-2003
WO 9927013	A	03-06-1999	DE 19754342 A1 AU 1670999 A WO 9927013 A1	12-08-1999 15-06-1999 03-06-1999
DE 19727848	A	07-01-1999	DE 19727848 A1 EP 0887376 A1 US 6277901 B1	07-01-1999 30-12-1998 21-08-2001
US 2623079	A	23-12-1952	NONE	
US 4528354	A	09-07-1985	AU 4237285 A CA 1257729 A1 EP 0178322 A1 JP 61501997 T WO 8504886 A1	15-11-1985 18-07-1989 23-04-1986 11-09-1986 07-11-1985
CH 564370	A	31-07-1975	CH 564370 A5	31-07-1975
US 2002065148	A1	30-05-2002	JP 2002085591 A JP 2002191720 A JP 2002200195 A	26-03-2002 10-07-2002 16-07-2002
US 4092285	A	30-05-1978	BE 857358 A1 BR 7704985 A CA 1115890 A1 DE 2733617 A1 FR 2359870 A1 GB 1551499 A IT 1080790 B JP 1004549 C JP 53041342 A JP 54040577 B NL 7708258 A ,B ,	01-12-1977 04-07-1978 05-01-1982 02-02-1978 24-02-1978 30-08-1979 16-05-1985 30-06-1980 14-04-1978 04-12-1979 01-02-1978
FR 2603273	A	04-03-1988	FR 2603273 A1	04-03-1988

## INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/09825

A. KLASSEFIZIERTUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 B01J13/02 B01J13/04 C08K3/00 C08K5/00 C08K9/10  
 C08L21/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBiete

Recherche nach Mindestpräzis (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 B01J C08K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräzis gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationales Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Bolzacht kommanden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 27012 A (MENTING KARL HANS ;STONE CHRISTOPHER (DE); SCHILL & SEILACHER (DE)) 3. Juni 1999 (1999-06-03) Zusammenfassung Seite 4, Zeile 26 -Seite 5, Zeile 18 Seite 6, Zeile 25 -Seite 9, Zeile 14 Seite 12, Zeile 4 - Zeile 13 Beispiele 4-6 Ansprüche	1-22
Y	---	1-11 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:  
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie beigetragen hat

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"X" Veröffentlichung, die besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung, nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wurde ausgeführt)

"Y" Veröffentlichung, die besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, weil die Veröffentlichung einschließlich einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mindl. Offenbarung, Veröffentlichung, die vor der Internationalen Anmeldung gemacht, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"\*&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Anmeldedatum des Internationalen Recherchenberichts

6. Februar 2004

12/02/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5816 Patentkanal 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax. (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gosselin, D

## INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09825

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 27013 A (SCHILL & SEILACHER) 3. Juni 1999 (1999-06-03) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 4, Zeile 4 - Zeile 29 Seite 5, Zeile 12 - Seite 7, Zeile 28 Seite 9, Zeile 25 - Zeile 28 Seite 10, Zeile 4 - Zeile 27 Beispiele Ansprüche ---	1-22
Y	DE 197 27 848 A (SCHILL & SEILACHER) 7. Januar 1999 (1999-01-07) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 25 - Zeile 27 Seite 3, Zeile 12 - Zeile 65 Ansprüche ---	1-3,7-9
Y	US 2 623 079 A (JOHNSON CLEON R) 23. Dezember 1952 (1952-12-23) Spalte 2, Zeile 17 - Spalte 3, Zeile 2 Spalte 3, Zeile 26 - Zeile 33 Spalte 3, Zeile 49 - Spalte 4, Zeile 17 Ansprüche ---	1-7
Y	US 4 528 354 A (MCDOUGAL JOHN R) 9. Juli 1985 (1985-07-09) Zusammenfassung Spalte 3, Zeile 23 - Zeile 43 Spalte 4, Zeile 41 - Spalte 5, Zeile 12 Spalte 5, Zeile 65 - Spalte 6, Zeile 24 Anspruch 7 ---	1-3,6, 9-11
Y	CH 564 370 A (BAYER AG) 31. Juli 1975 (1975-07-31) Spalte 2, Zeile 47 - Zeile 54 Spalte 2, Zeile 66 - Zeile 68 Spalte 3, Zeile 11 - Zeile 22 ---	1,7-9
Y	US 2002/065148 A1 (KISHIMOTO HIROYUKI ET AL) 30. Mai 2002 (2002-05-30) Absätze '0009!, '0012!, '0019! - '0023!, '0035!, '0038! ---	1,7
A	US 4 092 285 A (LEO THOMAS J ET AL) 30. Mai 1978 (1978-05-30) Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 7 Spalte 1, Zeile 28 - Zeile 36 Spalte 3, Zeile 34 - Zeile 38 Spalte 3, Zeile 64 - Zeile 68 Spalte 5, Zeile 16 - Zeile 20 Beispiele 10-12 ---	1
		-/-

## INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internat...les Aktenzeichen

PCT/EP 03/09825

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 2 603 273 A (RAFFINERIES SOUFRE REUNIES) 4. März 1988 (1988-03-04) das ganze Dokument _____	1,8

## INTERNATIONALER RECHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 03/09825

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9927012	A	03-06-1999		DE 19754341 A1 AU 745123 B2 AU 1339199 A BR 9815047 A CA 2311463 A1 CN 1284100 T WO 9927012 A1 EP 1034216 A1 ID 27882 A JP 2001524568 T PL 340694 A1 RU 2212420 C2 US 2003165682 A1		29-07-1999 14-03-2002 15-06-1999 03-10-2000 03-06-1999 14-02-2001 03-06-1999 13-09-2000 03-05-2001 04-12-2001 26-02-2001 20-09-2003 04-09-2003
WO 9927013	A	03-06-1999		DE 19754342 A1 AU 1670999 A WO 9927013 A1		12-08-1999 15-06-1999 03-06-1999
DE 19727848	A	07-01-1999		DE 19727848 A1 EP 0887376 A1 US 6277901 B1		07-01-1999 30-12-1998 21-08-2001
US 2623079	A	23-12-1952	KEINE			
US 4528354	A	09-07-1985		AU 4237285 A CA 1257729 A1 EP 0178322 A1 JP 61501997 T WO 8504886 A1		15-11-1985 18-07-1989 23-04-1986 11-09-1986 07-11-1985
CH 564370	A	31-07-1975	CH	564370 A5		31-07-1975
US 2002065148	A1	30-05-2002		JP 2002085591 A JP 2002191720 A JP 2002200195 A		26-03-2002 10-07-2002 16-07-2002
US 4092285	A	30-05-1978		BE 857358 A1 BR 7704985 A CA 1115890 A1 DE 2733617 A1 FR 2359870 A1 GB 1551499 A IT 1080790 B JP 1004549 C JP 53041342 A JP 54040577 B NL 7708258 A ,B ,		01-12-1977 04-07-1978 05-01-1982 02-02-1978 24-02-1978 30-08-1979 16-05-1985 30-06-1980 14-04-1978 04-12-1979 01-02-1978
FR 2603273	A	04-03-1988	FR	2603273 A1		04-03-1988